

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

11017 U.S. PRO  
10/084828  
02/28/02  


別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

6-19-02

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日  
Date of Application:

2001年 2月 28日

出願番号  
Application Number:

特願 2001-053669

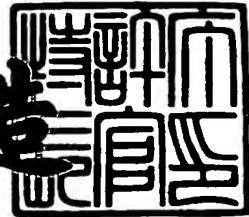
出願人  
Applicant(s):

信越化学工業株式会社  
松下電器産業株式会社  
セントラル硝子株式会社

2001年 8月 31日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特 2001-3081046

【書類名】 特許願

【整理番号】 13071

【提出日】 平成13年 2月28日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C08L 83/07

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 28-1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内

【氏名】 原田 裕次

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 28-1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内

【氏名】 渡辺 淳

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 28-1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内

【氏名】 嶋山 潤

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市幸町1番1号

【氏名】 笹子 勝

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市幸町1番1号

【氏名】 遠藤 政孝

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市幸町1番1号

【氏名】 岸村 真治

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県川越市今福中台 2805番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所内

【氏名】 大谷 充孝

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所内

【氏名】 宮澤 覚

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所内

【氏名】 堤 憲太郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1 セントラル硝子株式会社内

【氏名】 前田 一彦

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000005843

【氏名又は名称】 松下電子工業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000002200

【氏名又は名称】 セントラル硝子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079304

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

【識別番号】 100103595

【弁理士】

【氏名又は名称】 西川 裕子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

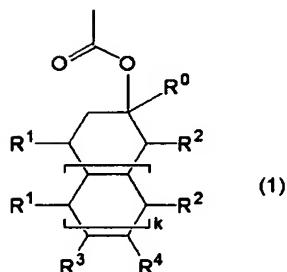
【書類名】 明細書

【発明の名称】 高分子化合物、レジスト材料及びパターン形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で示される基を有する高分子化合物。

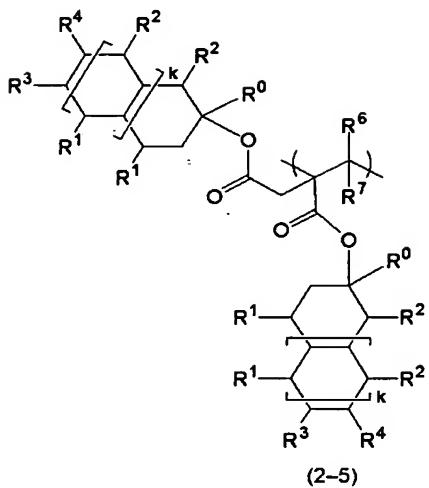
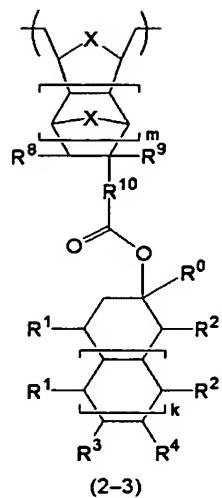
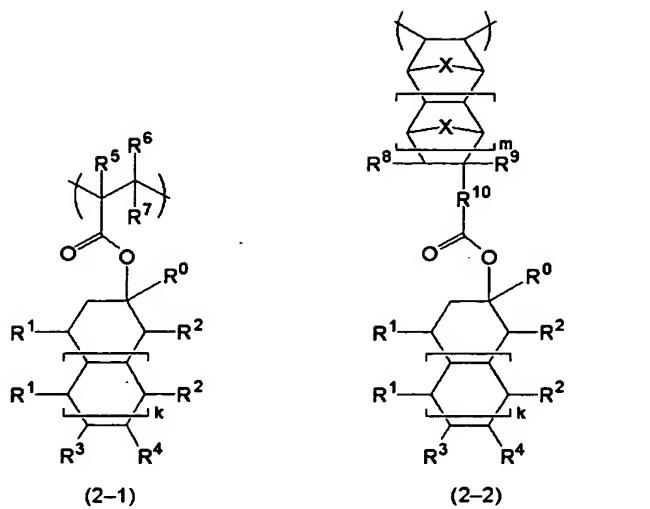
【化1】



(式中、R<sup>0</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基であり、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>のうち少なくとも一方は一個以上のフッ素原子を含む。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基である。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はそれぞれ結合して環を形成してもよく、その場合には酸素、硫黄、窒素などのヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～20のアルキレン基である。kは0又は1である。)

【請求項2】 下記一般式(2-1)～(2-5)に示されるいずれかの繰り返し単位を有することを特徴とする請求項1に記載の高分子化合物。

【化2】



(式中、R<sup>0</sup>、R<sup>3</sup>～R<sup>7</sup>は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基であり、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>のうち少なくとも一方は一個以上のフッ素原子を含む。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基である。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はそれぞれ結合して環を形成してもよく、その場合には酸素、硫黄、窒素などのヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～20のアルキレン基である。R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>は水素原子、メチル基、又はCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>R<sup>1</sup>を示す。R<sup>11</sup>は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、又は置換アルキル基である。R<sup>10</sup>は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしく

は環状のアルキレン基又はフッ素化されたアルキレン基である。Xはメチレン基、酸素原子、又は硫黄原子を表す。k及びmは0又は1である。)

【請求項3】 請求項1又は2に記載の高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

【請求項4】 (A) 請求項1又は2に記載の高分子化合物、  
(B) 有機溶剤、  
(C) 酸発生剤  
を含有することを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項5】 更に塩基性化合物を含有する請求項4に記載のレジスト材料

【請求項6】 更に溶解阻止剤を含有する請求項4又は5に記載のレジスト材料。

【請求項7】 (1) 請求項3乃至6のいずれか1項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、  
(2) 次いで加熱処理後、フォトマスクを介して波長100～180nm帯又は1～30nm帯の高エネルギー線で露光する工程と、  
(3) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程と  
を含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項8】 前記高エネルギー線がF<sub>2</sub>エキシマレーザー、Ar<sub>2</sub>エキシマレーザー、又は軟X線であることを特徴とする請求項7に記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、微細加工技術に適したレジスト材料、特に化学増幅レジスト材料のベースポリマーとして有用な高分子化合物並びにこれを含有するレジスト材料及びこれを用いたパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

近年、LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められている。

微細化が急速に進歩した背景には投影レンズの高NA化、レジストの性能向上、短波長化が挙げられる。レジストの高解像度化及び高感度化に関しては、光照射によって発生する酸を触媒とした化学增幅ポジ型レジスト材料は優れた性能を有するものであり、遠紫外線リソグラフィーにおいて特に主流なレジスト材料になった（特公平2-27660号、特開昭63-27829号公報等に記載）。また、i線（365nm）からKrF（248nm）への短波長化は大きな変革をもたらし、KrFエキシマレーザー用レジスト材料は0.30ミクロンプロセスに始まり、0.25ミクロンルールを経て、現在0.18ミクロンルールの量産化への適用へと展開している。更には、0.15ミクロンルールの検討も始まっている。微細化の勢いはますます加速されている。

#### 【0003】

ArF（193nm）では、デザインルールの微細化を0.13μm以下にすることが期待されているが、ノボラックやポリビニルフェノール系等の従来用いられていた樹脂が193nm付近に非常に強い吸収を持つため、レジスト用のベース樹脂として用いることができない。そこで透明性と必要なドライエッティング耐性の確保のため、アクリルやシクロオレフィン系の脂環族系の樹脂が検討された（特開平9-73173号、特開平10-10739号、特開平9-230595号公報、WO97/33198）。

#### 【0004】

F<sub>2</sub>（157nm）に関しては0.10μm以下の微細化が期待されているが、透明性の確保がますます困難になり、ArF用ベースポリマーであるアクリル樹脂では全く光を透過せず、シクロオレフィン系においてもカルボニル結合を有するものは強い吸収を持つことがわかった。また、KrF用ベースポリマーのポリビニルフェノールについては、160nm付近に吸収のウインドウがあり、若干透過率が向上するものの、実用的なレベルにはほど遠いことが判明した。

#### 【0005】

本発明は上記事情に鑑みなされたものであり、300nm以下、特にF<sub>2</sub>（1

57 nm)、Kr<sub>2</sub> (146 nm)、KrAr (134 nm)、Ar<sub>2</sub> (121 nm) 等の真空紫外光における透過率に優れたレジスト材料、特に化学增幅レジスト材料のベースポリマーとして有用な新規高分子化合物並びにこれを含むレジスト材料及びこれを用いたパターン形成方法を提供することを目的にする。

## 【0006】

## 【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

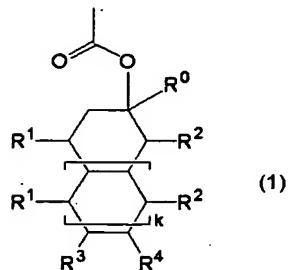
本発明者は上記目的を達成するため銳意検討を重ねた結果、含フッ素脂環式ユニットを有するエステル基をベースポリマー中に導入することにより、透明性が飛躍的に向上する上にドライエッチング耐性も確保できるレジスト材料、特に化学增幅レジスト材料が得られることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

## 【0007】

即ち、本発明は下記の高分子化合物、レジスト材料及びパターン形成方法を提供する。

請求項1：下記一般式(1)で示される基を有する高分子化合物。

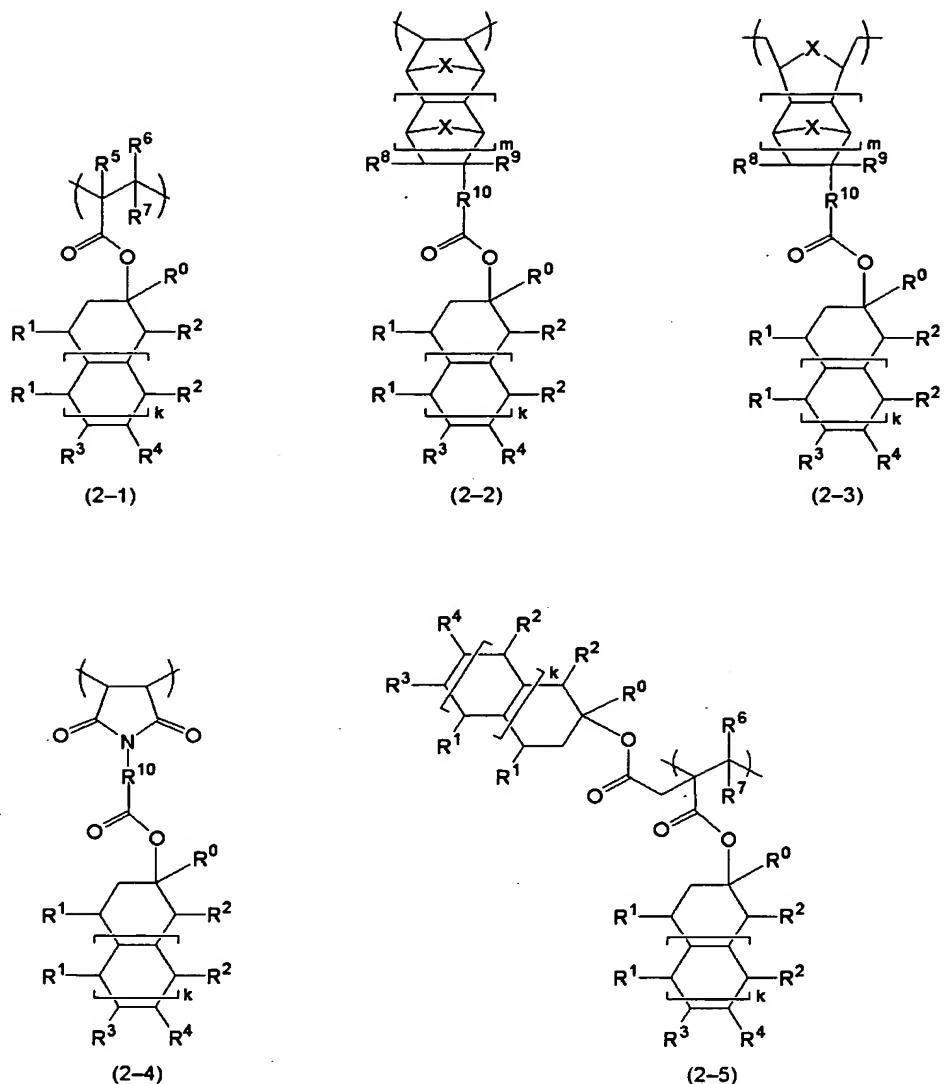
## 【化3】



(式中、R<sup>0</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基であり、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>のうち少なくとも一方は一個以上のフッ素原子を含む。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基である。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はそれぞれ結合して環を形成してもよく、その場合には酸素、硫黄、窒素などのヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～20のアルキレン基である。kは0又は1である。)

請求項2：下記一般式(2-1)～(2-5)に示されるいずれかの繰り返し単位を有することを特徴とする請求項1に記載の高分子化合物。

【化4】



(式中、R<sup>0</sup>、R<sup>3</sup>～R<sup>7</sup>は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基であり、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>のうち少なくとも一方は一個以上のフッ素原子を含む。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基である。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はそれぞれ結合して環を形成してもよく、その場合には酸素、硫黄、窒素などのヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～20のアルキレン基である。R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>は水素原子、メチル基、又はCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>R<sup>1</sup>を示す。R<sup>1</sup>は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、又は置換アルキル基である。R<sup>10</sup>は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしく

は環状のアルキレン基又はフッ素化されたアルキレン基である。Xはメチレン基、酸素原子、又は硫黄原子を表す。k及びmは0又は1である。)

請求項3：請求項1又は2に記載の高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

請求項4：(A) 請求項1又は2に記載の高分子化合物、

(B) 有機溶剤、

(C) 酸発生剤

を含有することを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

請求項5：更に塩基性化合物を含有する請求項4に記載のレジスト材料。

請求項6：更に溶解阻止剤を含有する請求項4又は5に記載のレジスト材料。

請求項7：(1) 請求項3乃至6のいずれか1項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、

(2) 次いで加熱処理後、フォトマスクを介して波長100～180nm帯又は1～30nm帯の高エネルギー線で露光する工程と、

(3) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

請求項8：前記高エネルギー線がF<sub>2</sub>エキシマレーザー、Ar<sub>2</sub>エキシマレーザー、又は軟X線であることを特徴とする請求項7に記載のパターン形成方法。

#### 【0008】

本発明者の検討によれば、157nm付近の透過率を向上させる方法としては、カルボニル基や炭素-炭素間二重結合の数の低減化も一つの方法と考えられるが、ベースポリマー中のフッ素原子の導入も透過率向上に大きく寄与することがわかつてきた。実際、ポリビニルフェノールの芳香環にフッ素を導入したポリマーは実用的に近い透過率を得ることができた。しかしながら、このベースポリマーはF<sub>2</sub>レーザーのような高エネルギー光の照射によりネガ化が進行することが顕著になり、レジストとしての実用化は難しいことが判明した。これに対し、アクリル系樹脂やノルボルネン誘導体由来の脂肪族環状化合物を主鎖に含有する高分子化合物にフッ素を導入したポリマーは、吸収が低く抑えられるうえにネガ化の問題も解決できることがわかつた。特に、本発明のようにエステル側鎖に含

フッ素脂環式ユニットを導入したポリマー類は157nm付近での透過率が高い  
上に、優れたドライエッティング耐性を有することが判明した。

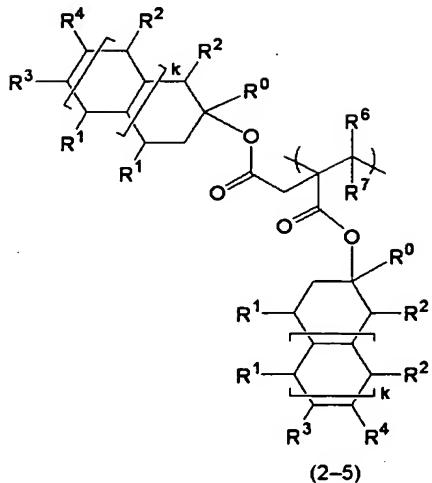
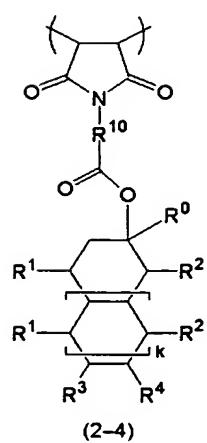
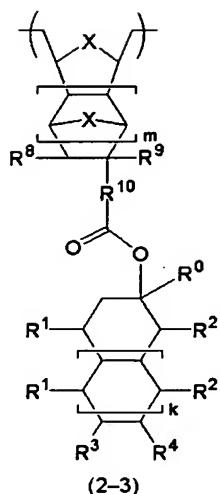
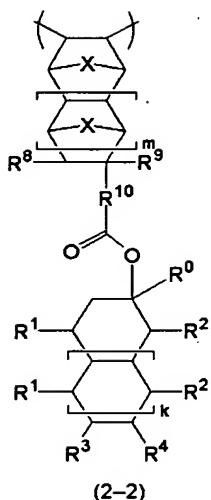
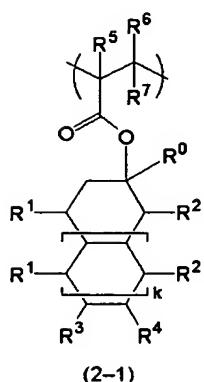
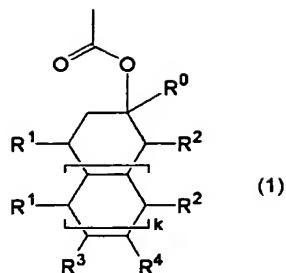
【0009】

以下、本発明について更に詳しく説明する。

本発明に係わる高分子化合物は、下記一般式(1)で示される基を有するもの  
であり、特に下記一般式(2-1)～(2-5)で示されるいずれか1又は2以  
上の繰り返し単位を有するものである。

【0010】

## 【化5】



## 【0011】

ここで、R<sup>0</sup>、R<sup>3</sup>～R<sup>7</sup>は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基であり、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>のうち少なくとも一方は一個以上のフッ素原子を含む。R<sup>1</sup>及びR

$R^2$ は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基である。 $R^1$ 及び $R^2$ はそれぞれ結合して環を形成してもよく、その場合には酸素、硫黄、窒素などのヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～20のアルキレン基である。 $R^8$ 及び $R^9$ は水素原子、メチル基、又は $CH_2CO_2R$ を示す。 $R^{11}$ は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、又は置換アルキル基である。 $R^{10}$ は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基又はフッ素化されたアルキレン基である。Xはメチレン基、酸素原子、又は硫黄原子を表す。k及びmは0又は1である。

## 【0012】

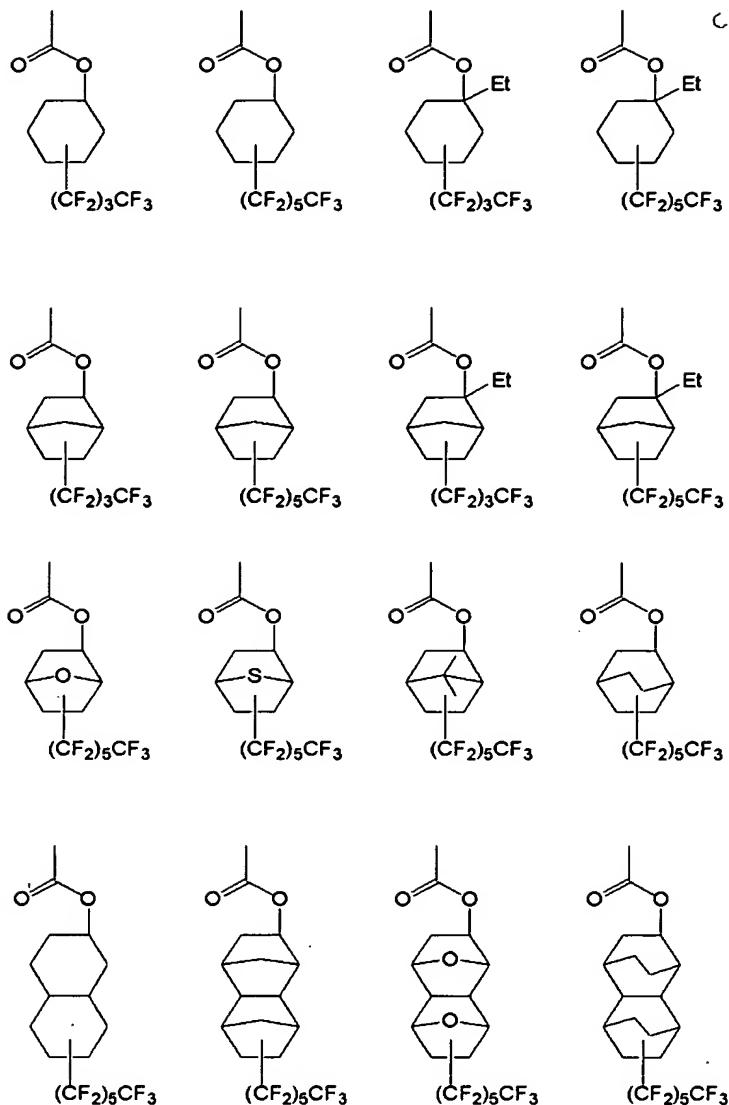
この場合、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-プロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、n-オクチル基等が例示でき、特に炭素数1～12、とりわけ炭素数1～10のものが好ましい。なお、フッ素化されたアルキル基は、上記アルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたものであり、トリフルオロメチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、1,1,1,3,3-ヘキサフルオロイソプロピル基、1,1,2,2,3,3-ヘプタフルオロプロピル基等が挙げられる。更に、炭素数1～20のアルキレン基、フッ素化されたアルキレン基は、上記炭素数1～20のアルキル基、フッ素化されたアルキル基から水素原子が1個脱離したものが挙げられ、炭素数が1～12、とりわけ炭素数1～10のものが好ましい。

## 【0013】

一般式(1)で表される置換基を具体的に例示すると下記のようなものが挙げられる。

## 【0014】

## 【化6】

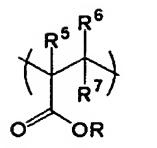


## 【0015】

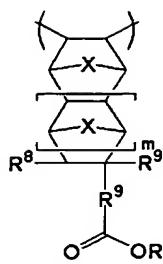
本発明の高分子化合物は、繰り返し単位 (2-1) ~ (2-5) のいずれかだけでも酸脱離性を有するが、レジストの解像性を向上させる点から、上記単位に加えて下記繰り返し単位 (3-1) ~ (3-5) のいずれか 1 又は 2 以上の単位を導入することができる。

## 【0016】

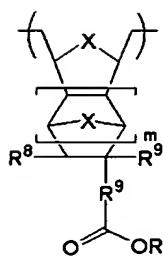
## 【化7】



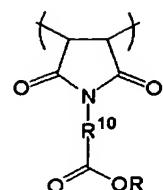
(3-1)



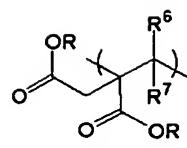
(3-2)



(3-3)



(3-4)



(3-5)

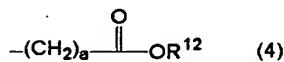
(式中、R<sup>5</sup>～R<sup>11</sup>、X、mは上記と同じであり、Rは酸不安定基を表す。)

## 【0017】

上記Rの酸不安定基としては、種々選定されるが、特に下記式(4)～(6)で示される基等であることが好ましい。

## 【0018】

## 【化8】



(4)



(5)



(6)

## 【0019】

式(4)において、R<sup>12</sup>は炭素数4～20、好ましくは4～15の三級アルキル基、炭素数4～20のオキソアルキル基又は上記一般式(6)で示される基を示し、三級アルキル基として具体的には、tert-ブチル基、tert-アミル基、1,1-ジエチルプロピル基、1-エチルシクロペンチル基、1-ブチルシクロペンチル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-ブチルシクロヘキシル基、1-エチル-2-シクロペンテニル基、1-エチル-2-シクロヘキセニル基、2-メチル-2-アダマンチル基等が挙げられ、オキソアルキル基として具体的には、3-オキソシクロヘキシル基、4-メチル-2-オキソオキサン-4-イル基、5-メチル-5-オキソオキソラン-4-イル基等が挙げられる。a

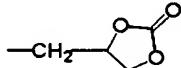
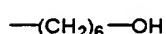
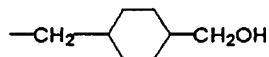
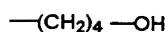
は0～6の整数である。

## 【0020】

式(5)において、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ は水素原子又は炭素数1～18、好ましくは1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、n-オクチル基等を例示できる。 $R^{15}$ は炭素数1～18、好ましくは1～10の酸素原子等のヘテロ原子を有してもよい1価の炭化水素基を示し、直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基等に置換されたものを挙げることができ、具体的には下記の置換アルキル基等が例示できる。

## 【0021】

## 【化9】



## 【0022】

$R^{13}$ と $R^{14}$ 、 $R^{13}$ と $R^{15}$ 、 $R^{14}$ と $R^{15}$ とは環を形成してもよく、環を形成する場合には $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ はそれぞれ炭素数1～18、好ましくは1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。

## 【0023】

上記式(4)の酸不安定基としては、具体的にはtert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基、tert-アミロキシカルボニル基、tert-アミロキシカルボニルメチル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニルメチル基、1-エチルシクロヘキシルオキシカルボニル基、1-エチルシクロヘキシルオキシカルボニルメチル基、1-エチル-2-シクロヘキシルオキシカルボニル基、1

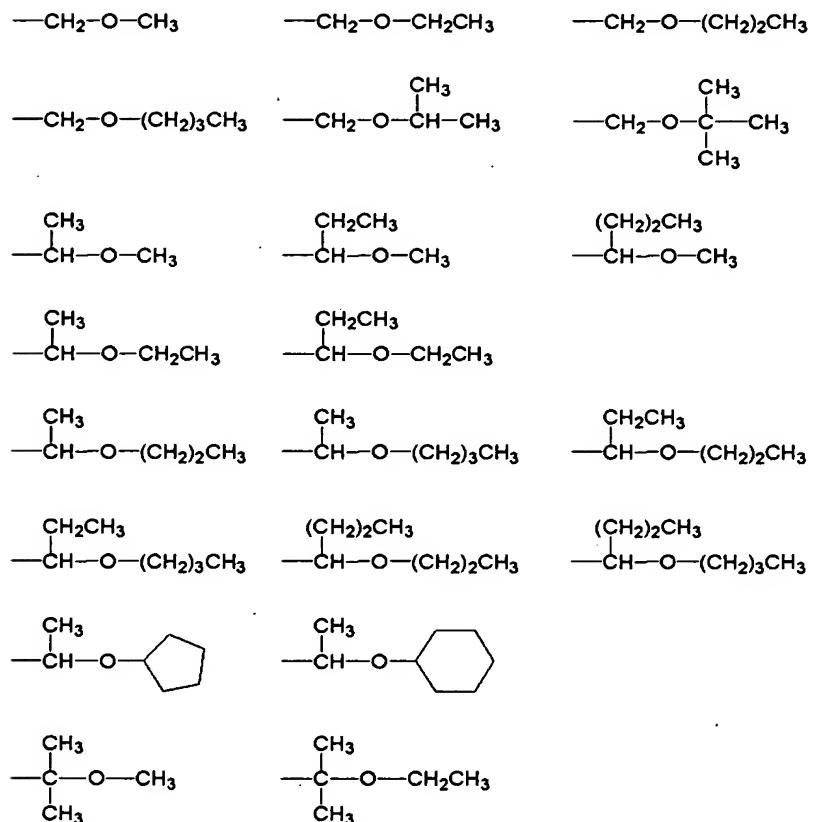
—エチル—2—シクロペンテニルオキシカルボニルメチル基、1—エトキシエトキシカルボニルメチル基、2—テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2—テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基等が例示できる。

## 【0024】

上記式(5)で示される酸不安定基のうち直鎖状又は分岐状のものとしては、具体的には下記の基が例示できる。

## 【0025】

## 【化10】



## 【0026】

上記式(5)で示される酸不安定基のうち環状のものとしては、具体的にはテトラヒドロフラン—2—イル基、2—メチルテトラヒドロフラン—2—イル基、テトラヒドロピラン—2—イル基、2—メチルテトラヒドロピラン—2—イル基等が例示できる。式(5)としては、エトキシエチル基、ブトキシエチル基、エトキシプロピル基が好ましい。

## 【0027】

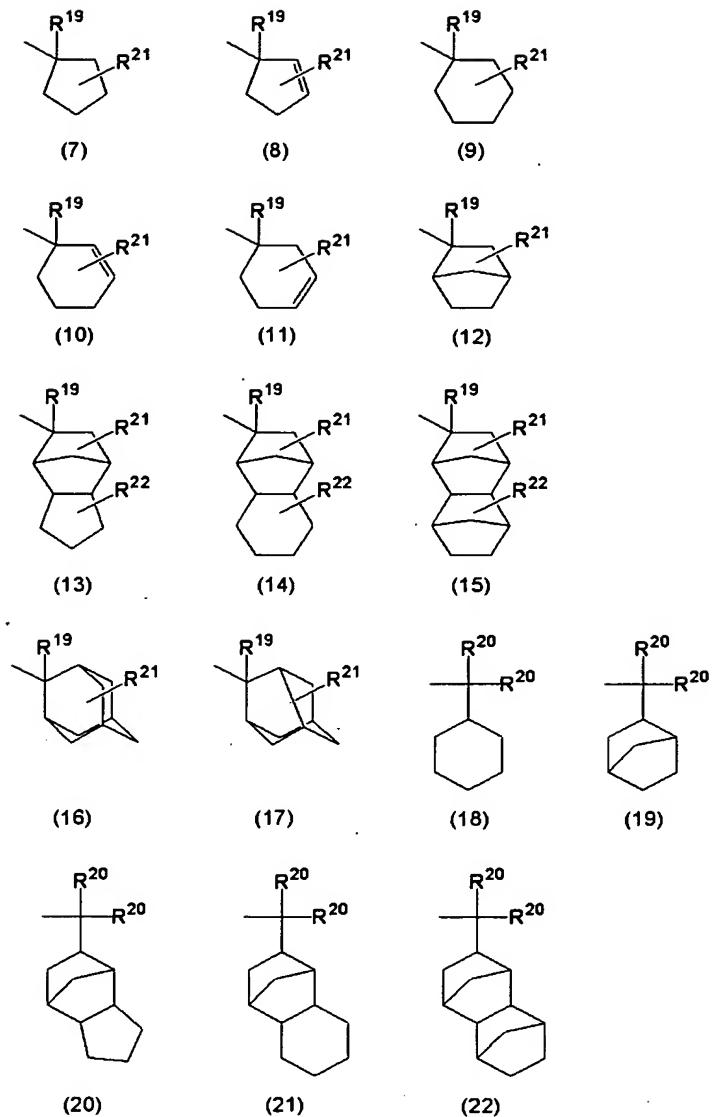
次に、式(6)において $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基等の1価炭化水素基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよく、 $R^{16}$ と $R^{17}$ 、 $R^{16}$ と $R^{18}$ 、 $R^{17}$ と $R^{18}$ とは互いに結合して環を形成してもよい。

## 【0028】

式(6)に示される三級アルキル基としては、tert-ブチル基、トリエチルカルビル基、1-エチルノルボルニル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロペンチル基、2-(2-メチル)アダマンチル基、2-(2-エチル)アダマンチル基、tert-アミル基、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロオロ-2-メチル-イソプロピル基、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-シクロヘキシル-イソプロピル基等を挙げることができる他、下記に示す式(7)～(22)を具体的に挙げることができる。

## 【0029】

## 【化11】



## 【0030】

ここで、R<sup>19</sup>は炭素数1～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロプロピルメチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を例示できる。R<sup>20</sup>は炭素数2～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはエチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を

例示できる。R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>は水素原子、炭素数1～6のヘテロ原子を含んでもよい1価炭化水素基、炭素数1～6のヘテロ原子を介してもよい1価炭化水素基を示す。ヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子を挙げることができ、-OH、-OR（Rはアルキル基、以下同じ）、-O-、-S-、-S(=O)-、-NH<sub>2</sub>、-NHR、-NR<sub>2</sub>、-NH-、-NR-として含有又は介在することができる。R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>としては、水素原子、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基等を挙げることができ、これらは直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。具体的には、メチル基、ヒドロキシメチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、メトキシ基、メトキシメトキシ基、エトキシ基、tert-ブトキシ基等を例示できる

## 【0031】

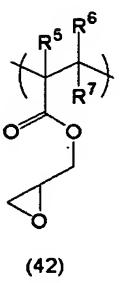
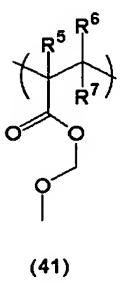
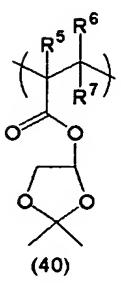
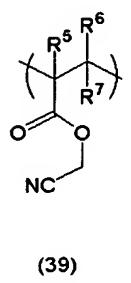
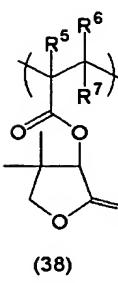
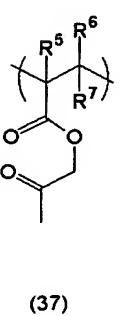
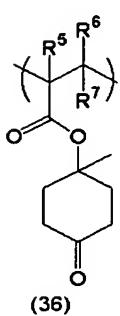
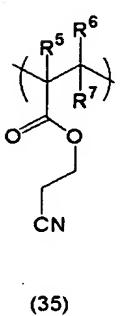
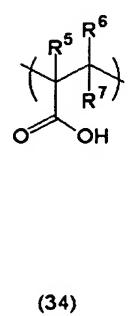
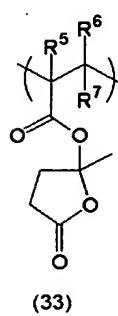
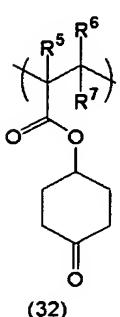
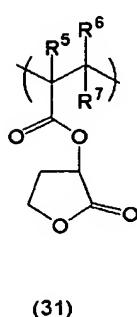
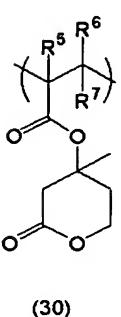
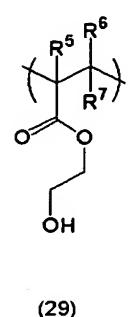
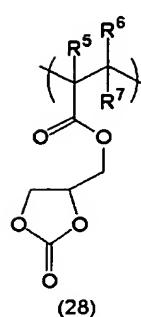
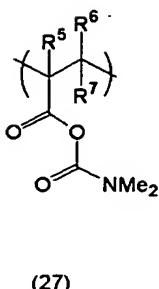
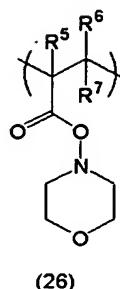
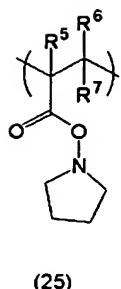
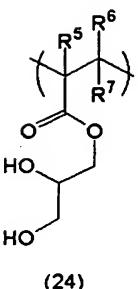
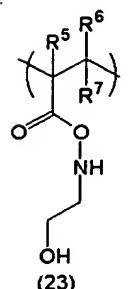
本発明の高分子化合物は上記単位に加えて、透明性を向上させる点から、メタクリル酸2,2,2-トリフルオロエチル、メタクリル酸1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピル、メタクリル酸2,2,3,3,4,4,5-オクタフルオロペンチル等の含フッ素メタクリレート類を導入することができる。

## 【0032】

更に、本発明の高分子化合物は上記単位に加えて、密着性を向上させる点から下記繰り返し単位(23)～(59)を導入することができる。

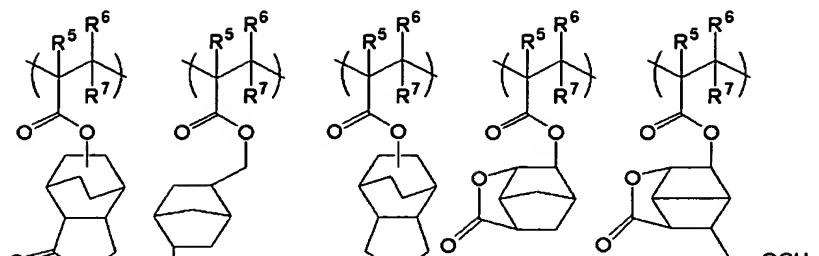
## 【0033】

【化12】



【0034】

## 【化13】



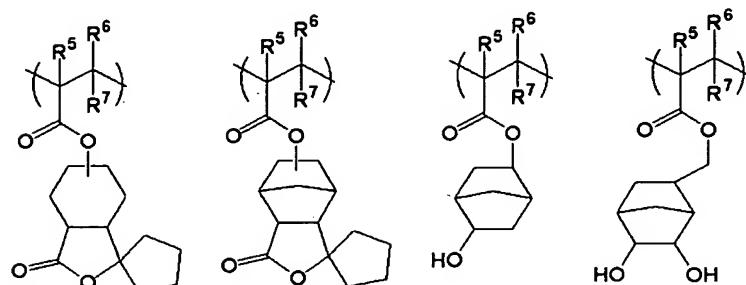
(43)

(44)

(45)

(46)

(47)

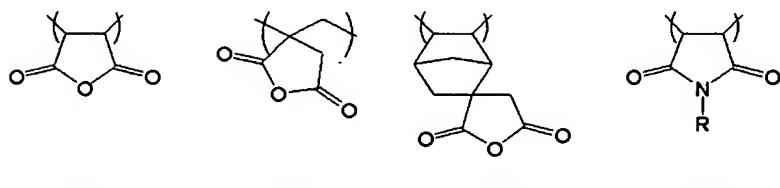


(48)

(49)

(50)

(51)

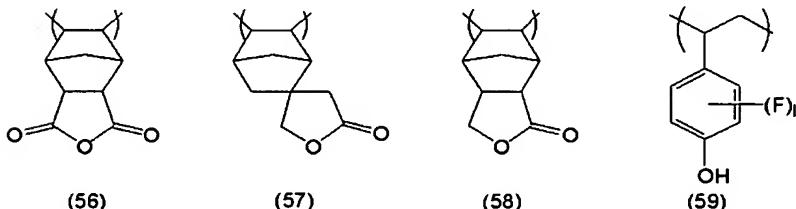


(52)

(53)

(54)

(55)



(56)

(57)

(58)

(59)

(式中、 $R^5$ ～ $R^7$ は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。iは0～4の整数である。)

## 【0035】

本発明の高分子化合物を合成する場合、上記式(1)の基を有するモノマー、特に(2-1)～(2-5)の単位を与えるモノマー、更に必要により酸脱離性

モノマー(3-1)～(3-5)、透明性向上モノマー及び密着性向上モノマー(23)～(59)を溶媒に溶解させ、触媒を添加して、場合によっては加熱又は冷却しながら重合反応を行う。重合反応は開始剤(又は触媒)の種類、開始の方法(光、熱、放射線、プラズマ等)、重合条件(温度、圧力、濃度、溶媒、添加物)等によっても支配される。本発明の高分子化合物の重合においては、AIBN等のラジカルによって重合が開始されるラジカル共重合、アルキルリチウム等の触媒を用いたイオン重合(アニオン重合)等が一般的である。これらの重合はその常法に従って行うことができる。

#### 【0036】

ラジカル重合開始剤としては特に限定されるものではないが、例として2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルペンタン)等のアゾ系化合物、tert-ブチルパーオキシピバレート、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシラウレート等の過酸化物系化合物、また水溶性開始剤としては過硫酸カリウムのような過硫酸塩、更には過硫酸カリウムや過酸化水素等の過酸化物と亜硫酸ナトリウムのような還元剤の組み合わせからなるレドックス系開始剤が例示される。重合開始剤の使用量は、種類、重合反応条件等に応じて適宜変更可能であるが、通常は重合させるべき单量体全量に対して0.001～5重量%、特に0.01～2重量%が採用される。

#### 【0037】

また、重合反応においては重合溶媒を用いてもよい。重合溶媒としては重合反応を阻害しないものが好ましく、代表的なものとしては、酢酸エチル、酢酸n-ブチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、トルエン、キシレン、シクロヘキサン等の脂肪族又は芳香族炭化水素類、イソプロピルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール類、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤が使用できる。これらの溶剤は単独でもあるいは2種類以上を混合し

ても使用できる。またドデシルメルカプタンのような公知の分子量調整剤を併用してもよい。

## 【0038】

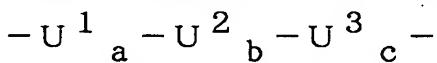
重合反応の反応温度は重合開始剤の種類あるいは溶媒の沸点により適宜変更され、通常は20～200℃が好ましく、特に50～140℃が好ましい。かかる重合反応に用いる反応容器は特に限定されない。

## 【0039】

このようにして得られる本発明にかかる重合体の溶液又は分散液から、媒質である有機溶媒又は水を除去する方法としては、公知の方法のいずれも利用できるが、例を挙げれば再沈澱濾過又は減圧下での加熱留出等の方法がある。

## 【0040】

本発明の高分子化合物は、式(1)の基を有する単位【式(2-1)～(2-5)等の単位】をU<sup>1</sup>、上記式(3-1)～(3-5)の単位をU<sup>2</sup>、式(23)～(59)の単位をU<sup>3</sup>とする場合、



と表すことができるが、a、b、cは、a+b+c=1で、

$$0.1 \leq a / (a+b+c) \leq 0.9, \text{より好ましくは } 0.2 \leq a / (a+b+c) \leq 0.5$$

$$0.1 \leq b / (a+b+c) \leq 0.8, \text{より好ましくは } 0.2 \leq b / (a+b+c) \leq 0.5$$

$$0 \leq c / (a+b+c) \leq 0.5, \text{より好ましくは } 0 \leq c / (a+b+c) \leq 0.3$$

であることが好ましい。

## 【0041】

上記高分子化合物の重量平均分子量は1,000～1,000,000、特に2,000～100,000とすることが望ましい。

## 【0042】

本発明の高分子化合物は、レジスト材料、特に化学增幅型、とりわけ化学增幅ポジ型レジスト材料のベース樹脂として使用することができるが、膜の力学物性

、熱的物性、アルカリ可溶性、その他の物性を変える目的で他の高分子化合物を混合することもできる。その際、混合する高分子化合物の範囲は特に限定されないが、レジスト用の公知の高分子化合物等と任意の範囲で混合することができる。

## 【0043】

本発明のレジスト材料は、本発明の高分子化合物をベース樹脂とする以外は公知の成分を用いて調製し得るが、特に化学増幅ポジ型レジスト材料は、

- (A) 上記高分子化合物（ベース樹脂）、
- (B) 有機溶剤、
- (C) 酸発生剤

を含有する。

この場合、これらレジスト材料に、更に

- (D) 塩基性化合物、
- (E) 溶解阻止剤

を配合してもよい。

## 【0044】

本発明で使用される（B）成分の有機溶剤としては、ベース樹脂、酸発生剤、その他の添加剤等が溶解可能であればいずれでもよい。このような有機溶剤としては、例えばシクロヘキサン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセート、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセート等のエステル類が挙

げられる。

## 【0045】

また、フッ素化された有機溶剤も用いることができる。具体的に例示すると、2-フルオロアニソール、3-フルオロアニソール、4-フルオロアニソール、2, 3-ジフルオロアニソール、2, 4-ジフルオロアニソール、2, 5-ジフルオロアニソール、5, 8-ジフルオロ-1, 4-ベンゾジオキサン、2, 3-ジフルオロベンジルアルコール、1, 3-ジフルオロ-2-プロパノール、2', 4'-ジフルオロプロピオフェノン、2, 4-ジフルオロトルエン、トリフルオロアセトアルデヒドエチルヘミアセタール、トリフルオロアセトアミド、トリフルオロエタノール、2, 2, 2-トリフルオロエチルブチレート、エチルヘプタフルオロブチレート、エチルヘプタフルオロブチルアセテート、エチルヘキサフルオログルタリルメチル、エチル-3-ヒドロキシ-4, 4, 4-トリフルオロブチレート、エチル-2-メチル-4, 4, 4-トリフルオロアセトアセテート、エチルペンタフルオロベンゾエート、エチルペンタフルオロプロピオネート、エチルペンタフルオロプロピニルアセテート、エチルパフルオロオクタノエート、エチル-4, 4, 4-トリフルオロアセトアセテート、エチル-4, 4, 4-トリフルオロブチレート、エチル-4, 4, 4-トリフルオロクロトネート、エチルトリフルオロスルホネート、エチル-3-(トリフルオロメチル)ブチレート、エチルトリフルオロピルベート、sec-エチルトリフルオロアセテート、フルオロシクロヘキサン、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-1-ブタノール、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘプタフルオロ-7, 7-ジメチル-4, 6-オクタンジオン、1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘプタフルオロペンタン-2, 4-ジオン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ヘプタフルオロ-2-ペンタノール、3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ヘプタフルオロ-2-ペンタノン、イソプロピル-4, 4, 4-トリフルオロアセトアセテート、メチルパフルオロデナノエート、メチルパフルオロ(2-メチル-3-オキサヘキサノエート)、メチルパフルオロノナノエート、メチルパフルオロオクタノエート、メチル-2, 3, 3-テトラフルオロプロピオネート、メチルトリフルオロアセトアセテート、メチルトリフルオロアセトアセテート、1, 1, 1, 2,

2, 6, 6, 6-オクタフルオロー-2, 4-ヘキサンジオン、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロー-1-ペンタノール、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロー-1-デカノール、パーフルオロ(2, 5-ジメチル-3, 6-ジオキサンアニオニック)酸メチルエステル、2H-パーフルオロー-5-メチル-3, 6-ジオキサノナン、1H, 1H, 2H, 3H, 3H-パーフルオロノナン-1, 2-ジオール、1H, 1H, 9H-パーフルオロー-1-ノナノール、1H, 1H-パーフルオロオクタノール、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロオクタノール、2H-パーフルオロー-5, 8, 11, 14-テトラメチル-3, 6, 9, 12, 15-ペンタオキサオクタデカン、パーフルオロトリブチルアミン、パーフルオロトリヘキシルアミン、パーフルオロー-2, 5, 8-トリメチル-3, 6, 9-トリオキサドデカン酸メチルエステル、パーフルオロトリペンチルアミン、パーフルオロトリプロピルアミン、1H, 1H, 2H, 3H, 3H-パーフルオロウンデカン-1, 2-ジオール、トルフルオロブタノール、1, 1, 1-トリフルオロー-5-メチル-2, 4-ヘキサンジオン、1, 1, 1-トリフルオロー-2-プロパノール、3, 3, 3-トリフルオロー-1-プロパノール、1, 1, 1-トリフルオロー-2-プロピルアセテート、パーフルオロブチルテトラヒドロフラン、パーフルオロ(ブチルテトラヒドロフラン)、パーフルオロデカリン、パーフルオロ(1, 2-ジメチルシクロヘキサン)、パーフルオロ(1, 3-ジメチルシクロヘキサン)、プロピレングリコールトリフルオロメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルトリフルオロメチルアセテート、トリフルオロメチル酢酸ブチル、3-トリフルオロメトキシプロピオン酸メチル、パーフルオロシクロヘキサン、プロピレングリコールトリフルオロメチルエーテル、トリフルオロ酢酸ブチル、1, 1, 1-トリフルオロー-5, 5-ジメチル-2, 4-ヘキサンジオン等が挙げられる。

## 【0046】

これらの溶剤は1種を単独で又は2種以上を混合して使用することもできるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノールの他、安全溶剤であるプロピレン

グリコールモノメチルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。

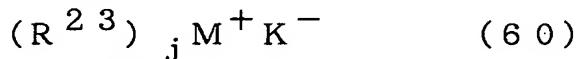
【0047】

なお、上記溶剤の使用量は、ベース樹脂100部（重量部、以下同じ）に対し300~10,000部、特に500~5,000部が好ましい。

【0048】

(C) 成分の酸発生剤としては、下記一般式(60)のオニウム塩、式(61)のジアゾメタン誘導体、式(62)のグリオキシム誘導体、 $\beta$ -ケトスルホン酸誘導体、ジスルホン誘導体、ニトロベンジルスルホネート誘導体、スルホン酸エステル誘導体、イミドイルスルホネート誘導体等が挙げられる。

【0049】



(式中、 $R^{23}$ はそれぞれ炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、又は炭素数7~12のアラルキル基を示し、 $M^+$ はヨードニウム、又はスルホニウムを表し、 $K^-$ は非求核性対向イオンを表し、 $j$ は2又は3である。)

【0050】

$R^{23}$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、2-オキソシクロペンチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アリール基としては、フェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。 $K^-$ の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1,1,1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、1,2,3,4,5-ペンタフルオロベンゼ

ンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

## 【0051】

## 【化14】



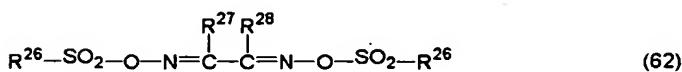
(式中、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6～12のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7～12のアラルキル基を示す。)

## 【0052】

$R^{24}$ 、 $R^{25}$ のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、2,2,2-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブキシフェニル基、m-tert-ブキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロフェニル基、クロロフェニル基、1,2,3,4,5-ペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

## 【0053】

## 【化15】



(式中、 $R^{26} \sim R^{28}$ は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6～12のアリール基又はハロゲン化アリ

ール基、又は炭素数7～12のアラルキル基を示す。R<sup>27</sup>、R<sup>28</sup>は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、R<sup>27</sup>、R<sup>28</sup>はそれぞれ炭素数1～6の直鎖状、分岐状のアルキレン基を示す。)

## 【0054】

R<sup>26</sup>～R<sup>28</sup>のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、R<sup>24</sup>、R<sup>25</sup>で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、R<sup>27</sup>、R<sup>28</sup>のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

## 【0055】

酸発生剤として具体的には、例えばトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、p-ト

ルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル（2-オキソシクロヘキシル）スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸（2-ノルボニル）メチル（2-オキソシクロヘキシル）スルホニウム、エチレンビス〔メチル（2-オキソシクロヘキシル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート〕、1, 2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩、ビス（ベンゼンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（p-トルエンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（キシレンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（n-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（イソブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（sec-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（n-プロピルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（tert-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（n-アミルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（イソアミルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（sec-アミルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（tert-アミルスルホニル）ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-（tert-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-（tert-アミルスルホニル）ジアゾメタン、1-tert-アミルスルホニル-1-（tert-ブチルスルホニル）ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-O-（p-トルエンスルホニル）- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O-（p-トルエンスルホニル）- $\alpha$ -ジフェニルグリオキシム、ビス-O-（p-トルエンスルホニル）- $\alpha$ -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-O-（p-トルエンスルホニル）-2, 3-ペニタンジオングリオキシム、ビス-O-（p-トルエンスルホニル）-2-メチル-3, 4-ペニタンジオングリオキシム、ビス-O-（n-ブタンスルホニル）- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O-（n-ブタンスルホニル）- $\alpha$ -ジフェニルグリオキシム、ビス-O-（n-ブタンスルホニル）- $\alpha$ -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-O-（n-ブタンスルホニル）-2, 3-ペニタンジオングリオキシム、ビス-O-（n-ブタンスルホニル）-2-メチル-3, 4-ペニタンジ

オングリオキシム、ビス-〇-（メタンスルホニル）- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-〇-（トリフルオロメタンスルホニル）- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-〇-（1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホニル）- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-〇-（tert-ブタンスルホニル）- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-〇-（パフルオロオクタンスルホニル）- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-〇-（シクロヘキサンスルホニル）- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-〇-（ベンゼンスルホニル）- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-〇-（p-フルオロベンゼンスルホニル）- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-〇-（p-tert-ブチルベンゼンスルホニル）- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-〇-（キシレンスルホニル）- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-〇-（カンファースルホニル）- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、2-シクロヘキシカルボニル-2-（p-トルエンスルホニル）プロパン、2-イソプロピルカルボニル-2-（p-トルエンスルホニル）プロパン等の $\beta$ -ケトスルホン誘導体、ジフェニルジスルホン、ジシクロヘキシルジスルホン等のジスルホン誘導体、p-トルエンスルホン酸2, 6-ジニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸2, 4-ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホネート誘導体、1, 2, 3-トリス（メタンスルホニルオキシ）ベンゼン、1, 2, 3-トリス（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）ベンゼン、1, 2, 3-トリス（p-トルエンスルホニルオキシ）ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体、フタルイミド-イル-トリフレート、フタルイミド-イル-トシレート、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド-イル-トリフレート、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド-イル-n-ブチルトリフレスルホネート等のイミドイルスルホネート誘導体等が挙げられるが、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸（p-tert-ブトキシフェニル）ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス（p-tert-ブトキシフェニル）スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸（p-tert-ブトキシフェニル）ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス（p-tert-ブ

トキシフェニル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(2-ノルボニル)メチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、1, 2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体が好ましく用いられる。なお、上記酸発生剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。オニウム塩は矩形性向上効果に優れ、ジアゾメタン誘導体及びグリオキシム誘導体は定在波低減効果に優れるため、両者を組み合わせることによりプロファイルの微調整を行うことが可能である。

## 【0056】

酸発生剤の添加量は、ベース樹脂100部に対して0.2~1.5部が好ましく、0.2部より少ないと露光時の酸発生量が少なく、感度及び解像性が悪い場合があり、1.5部より多いと透明性が低くなり解像性が低下する場合がある。

## 【0057】

(D) 成分の塩基性化合物は、酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適している。このような塩基性化合物の配合により、レジスト膜中の酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上することができる(特開平5-232706号、同5-249683号、同5-158239号、同5-249662号、同5-257282号、同5-289322号、同5-289340号公報等記載)

)。

## 【0058】

このような塩基性化合物としては、アンモニア、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシリ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられる。

## 【0059】

第一級の脂肪族アミン類の具体例としては、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ペンチルアミン、tert-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示される。

## 【0060】

第二級の脂肪族アミン類の具体例としては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-sec-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペニチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、N, N-ジメチルメチレンジアミン、N, N-ジメチルエチレンジアミン、N, N-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

## 【0061】

第三級の脂肪族アミン類の具体例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-sec-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシ

ルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、N, N, N', N' -テトラメチルメチレンジアミン、N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N' -テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

## 【0062】

混成アミン類の具体例としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。

## 【0063】

芳香族アミン類の具体例としては、アニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2, 4-ジニトロアニリン、2, 6-ジニトロアニリン、3, 5-ジニトロアニリン、N, N-ジメチルトルイジン等のアニリン誘導体や、ジフェニル(p-トリル)アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン等が例示される。

## 【0064】

複素環アミン類の具体例としては、ピロール、2H-ピロール、1-メチルピロール、2, 4-ジメチルピロール、2, 5-ジメチルピロール、N-メチルピロール等のピロール誘導体、オキサゾール、イソオキサゾール等のオキサゾール誘導体、チアゾール、イソチアゾール等のチアゾール誘導体、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等のイミダゾール誘導体、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン、2-メチル-1-ピロリン等のピロリン誘導体、ピロリジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリドン等のピロリジン誘導体、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-(1-ブチルペンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、

トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリジン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等のピリジン誘導体、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン、3-キノリンカルボニトリル等のキノリン誘導体、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、ブテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1,10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

#### 【0065】

カルボキシル基を有する含窒素化合物の具体例としては、アミノ安息香酸、インドールカルボン酸、ニコチン酸の他、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン等のアミノ酸誘導体が例示される。

スルホニル基を有する含窒素化合物の具体例としては、3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示される。

#### 【0066】

水酸基、ヒドロキシフェニル基を含有する含窒素化合物及びアルコール性含窒素化合物の具体例としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2,4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2

, 2' -イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ピペリジノ-1, 2-プロパンジオール、3-ピロリジノ-1, 2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチニアミド等が例示される。

## 【0067】

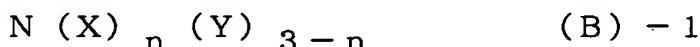
アミド誘導体の具体例としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。

## 【0068】

イミド誘導体の具体例としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイイミド等が例示される。

## 【0069】

更に下記一般式 (B) - 1 で示される塩基性化合物から選ばれる 1 種又は 2 種以上を添加することもできる。



式中、 $n = 1, 2$  又は  $3$  である。側鎖  $X$  は同一でも異なっていてもよく、下記一般式  $(X) - 1 \sim (X) - 3$  で表すことができる。側鎖  $Y$  は同一又は異種の、水素原子、又は直鎖状、分岐状又は環状の炭素数  $1 \sim 20$  のアルキル基を示し、エーテル基もしくはヒドロキシル基を含んでもよい。また、 $X$  同士が結合して環を形成してもよい。

## 【0070】

ここで、 $R^{300}$ 、 $R^{302}$ 、 $R^{305}$  は炭素数  $1 \sim 4$  の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基であり、 $R^{301}$ 、 $R^{304}$  は水素原子、又は炭素数  $1 \sim 20$

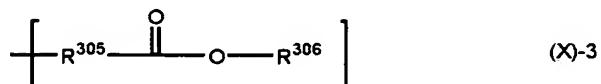
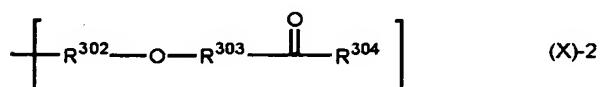
の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、エステル基、ラクトン環を1あるいは複数含んでいてもよい。

## 【0071】

$R^{303}$  は単結合、又は炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基であり、 $R^{306}$  は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、エステル基、ラクトン環を1あるいは複数含んでいてもよい。

## 【0072】

## 【化16】



## 【0073】

一般式(B)-1で表される化合物は、具体的には下記に例示される。

トリス(2-メトキシメトキシエチル)アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシプロポキシ)エチル}アミン、トリス[2-(2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ)エチル]アミン、4, 7, 13, 16, 21, 24-ヘキサオキサ-1, 10-ジアザビシクロ[8. 8. 8]ヘキサコサン、4, 7, 13, 18-テトラオキサ-1, 10-ジアザビシクロ[8. 5. 5]エイコサン、1, 4, 10, 13-テトラオキサ-7, 16-ジアザビシクロオクタデカン、1-アザ-12-クラウン-4、1-アザ-15-クラウン-5、1-アザ-18-クラウン-6、トリス(2-フルミルオキシエチル)アミン、トリス(2-ホルミルオキシエチル)アミン、トリス(2-アセトキシエチル)アミン、トリス(2-

ープロピオニルオキシエチル)アミン、トリス(2-ブチリルオキシエチル)アミン、トリス(2-イソブチリルオキシエチル)アミン、トリス(2-バレリルオキシエチル)アミン、トリス(2-ピバロイルオキシキシエチル)アミン、N,N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(アセトキシアセトキシ)エチルアミン、トリス(2-メトキシカルボニルオキシエチル)アミン、トリス(2-tert-ブトキシカルボニルオキシエチル)アミン、トリス[2-(2-オキソプロポキシ)エチル]アミン、トリス[2-(メトキシカルボニルメチル)オキシエチル]アミン、トリス[2-(tert-ブトキシカルボニルメチルオキシ)エチル]アミン、トリス[2-(シクロヘキシルオキシカルボニルメチルオキシ)エチル]アミン、トリス(2-メトキシカルボニルエチル)アミン、トリス(2-エトキシカルボニルエチル)アミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(メトキシカルボニル)エチルアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(メトキシカルボニル)エチルアミン、N,N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(エトキシカルボニル)エチルアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(エトキシカルボニル)エチルアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(2-メトキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N,N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(2-メトキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-[メトキシカルボニル]エチルアミン、N,N-ビス(2-アセトキシエチル)2-[メトキシカルボニル]メトキシカルボニル]エチルアミン、N,N-ビス(2-アセトキシエチル)2-[メトキシカルボニル]メトキシカルボニル]エチルアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(2-オキソプロポキシカルボニル)エチルアミン、N,N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(2-オキソプロポキシカルボニル)エチルアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル)エチルアミン、N,N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル)エチルアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-[2-(オキソテトラヒドロフラン-3-イル)オキシカルボニル]エチ

ルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-[ (2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル)オキシカルボニル]エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(4-ヒドロキシブトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)2-(4-ホルミルオキシブトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)2-(2-ホルミルオキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-メトキシエチル)2-(メトキシカルボニル)エチルアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-アセトキシエチル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-ヒドロキシエチル)ビス[2-(エトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-アセトキシエチル)ビス[2-(エトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(3-ヒドロキシ-1-プロピル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(3-アセトキシ-1-プロピル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-メトキシエチル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(エチルビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-ブチルビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-ブチルビス[2-(2-メトキシエトキシカルボニル)エチル]アミン、N-メチルビス(2-アセトキシエチル)アミン、N-エチルビス(2-アセトキシエチル)アミン、N-メチルビス(2-ピバロイルオキシキシエチル)アミン、N-エチルビス[2-(メトキシカルボニルオキシ)エチル]アミン、N-エチルビス[2-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)エチル]アミン、トリス(メトキシカルボニルメチル)アミン、トリス(エトキシカルボニルメチル)アミン、N-ブチルビス(メトキシカルボニルメチル)アミン、N-ヘキシリビス(メトキシカルボニルメチル)アミン、 $\beta$ -(ジエチルアミノ)- $\delta$ -バレロラクトンを例示できるが、これらに制限されない。

【0074】

更に下記一般式(B)-2に示される環状構造を持つ塩基性化合物の1種あるいは2種以上を添加することもできる。

【0075】

【化17】



(式中、Xは前述の通り、R<sup>307</sup>は炭素数2～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基であり、カルボニル基、エーテル基、エステル基、スルフィドを1個あるいは複数個含んでいてもよい。)

【0076】

上記式(B)-2として具体的には、1-[2-(メトキシメトキシ)エチル]ピロリジン、1-[2-(メトキシメトキシ)エチル]ピペリジン、4-[2-(メトキシメトキシ)エチル]モルホリン、1-[2-[2-(2-メトキシエトキシ)メトキシ]エチル]ピロリジン、1-[2-[2-(2-メトキシエトキシ)メトキシ]エチル]ピペリジン、4-[2-[2-(2-メトキシエトキシ)メトキシ]エチル]モルホリン、酢酸2-(1-ピロリジニル)エチル、酢酸2-ピペリジノエチル、酢酸2-モルホリノエチル、ギ酸2-(1-ピロリジニル)エチル、プロピオン酸2-ピペリジノエチル、アセトキシ酢酸2-モルホリノエチル、メトキシ酢酸2-(1-ピロリジニル)エチル、4-[2-(メトキシカルボニルオキシ)エチル]モルホリン、1-[2-(t-ブトキシカルボニルオキシ)エチル]ピペリジン、4-[2-(2-メトキシエトキシカルボニルオキシ)エチル]モルホリン、3-(1-ピロリジニル)プロピオン酸メチル、3-ピペリジノプロピオン酸メチル、3-モルホリノプロピオン酸メチル、3-(チオモルホリノ)プロピオン酸メチル、2-メチル-3-(1-ピロリジニル)プロピオン酸メチル、3-モルホリノプロピオン酸エチル、3-ピペリジノプロピオン酸メトキシカルボニルメチル、3-(1-ピロリジニル)プロピオン酸2-ヒドロキシエチル、3-モルホリノプロピオン酸2-アセトキシエチル、3-(1-ピロリジニル)プロピオン酸2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル、3-モルホリノプロピオン酸テトラヒドロフルフリル、3-ピペリジノプロピオン酸グリシジル、3-モルホリノプロピオン酸2-メトキシエチル、3-(1-ピロリジニル)プロピオン酸2-(2-メトキシエトキシ)エチル、3-モルホリノプロピオン酸ブチル、3-ピペリジノプロピオン酸シクロヘキシル、 $\alpha$ -(1-ピ

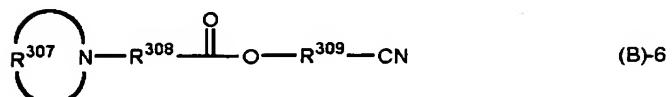
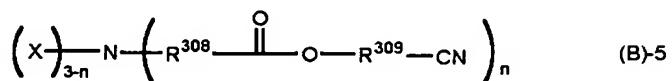
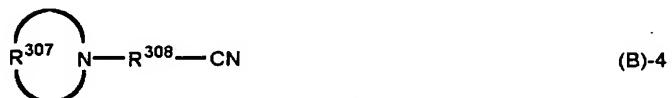
ロリジニル)メチル- $\gamma$ -アブチロラクトン、 $\beta$ -ピペリジノ- $\gamma$ -アブチロラクトン、 $\beta$ -モルホリノ- $\delta$ -バレロラクトン、1-ピロリジニル酢酸メチル、ピペリジノ酢酸メチル、モルホリノ酢酸メチル、チオモルホリノ酢酸メチル、1-ピロリジニル酢酸エチル、モルホリノ酢酸2-メトキシエチルで挙げることができる。

## 【0077】

更に、一般式 (B)-3～(B)-6で表されるシアノ基を含む塩基性化合物を添加することができる。

## 【0078】

## 【化18】



(式中、X、R<sup>307</sup>、nは前述の通り、R<sup>308</sup>、R<sup>309</sup>は同一又は異種の炭素数1～4の直鎖状、分岐状のアルキレン基である。)

## 【0079】

シアノ基を含む塩基は、具体的には3-(ジエチルアミノ)プロピオノニトリル、N、N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N、N-ビス(2-アセトキシエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N、N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N、N-ビス(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N、N-ビス[2-(メトキシメトキシ)エチル]-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸

メチル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-アセトキシエチル)-N-(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-シアノエチル)-N-エチル-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-アセトキシエチル)-N-(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-ホルミルオキシエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-アセトキシ-1-プロピル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(3-アセトキシ-1-プロピル)-N-(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(3-ホルミルオキシ-1-プロピル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-テトラヒドロフルフリル-3-アミノプロピオノニトリル、N, N-ビス(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、ジエチルアミノアセトニトリル、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)アミノアセトニトリル、N, N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)アミノアセトニトリル、N, N-ビス(2-メトキシエチル)アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-シアノメチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-シアノメチル-N-(2-アセトキシエチル)-N-(シアノメチル)アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-(2-ホルミルオキシエチル)アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-(2-メトキシエチル)アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-[2-(メトキシメトキシ)エチル]アミノアセトニトリル、N-(シアノメチル)-N-(3-ヒドロキシ-

1-プロピル)アミノアセトニトリル、N-(3-アセトキシ-1-プロピル)-N-(シアノメチル)アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-(3-ホルミルオキシ-1-プロピル)アミノアセトニトリル、N,N-ビス(シアノメチル)アミノアセトニトリル、1-ピロリジンプロピオノニトリル、1-ピペリジンプロピオノニトリル、4-モルホリンプロピオノニトリル、1-ピロリジンアセトニトリル、1-ピペリジンアセトニトリル、4-モルホリンアセトニトリル、3-ジエチルアミノプロピオン酸シアノメチル、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオン酸シアノメチル、N,N-ビス(2-アセトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸シアノメチル、N,N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)-3-アミノプロピオン酸シアノメチル、N,N-ビス(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸シアノメチル、N,N-ビス[2-(メトキシメトキシ)エチル]-3-アミノプロピオン酸シアノメチル、3-ジエチルアミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N,N-ビス(2-アセトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N,N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)-3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N,N-ビス(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N,N-ビス[2-(メトキシメトキシ)エチル]-3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N,N-ビス[2-(メトキシメトキシ)エチル]-3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、1-ピロリジンプロピオン酸シアノメチル、1-ピペリジンプロピオン酸シアノメチル、4-モルホリンプロピオン酸シアノメチル、1-ピロリジンプロピオン酸(2-シアノエチル)、1-ピペリジンプロピオン酸(2-シアノエチル)、4-モルホリンプロピオン酸(2-シアノエチル)が例示される。

## 【0080】

なお、上記塩基性化合物は1種を単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができ、その配合量は全ベース樹脂100部に対して0.01~2部、特に0.01~1部が好適である。配合量が0.01部未満であると添加剤としての効果が十分に得られない場合があり、2部を超えると解像度や感度が低下する場合がある。

## 【0081】

(E) 成分の溶解阻止剤は、酸の作用によりアルカリ現像液への溶解性が変化する分子量3,000以下の化合物、特に分子量2,500以下のフェノールあるいはカルボン酸誘導体の水酸基の一部あるいは全部を酸不安定基で置換した化合物が適している。酸不安定基としては本発明に挙げられるフッ素を含むものであってもよいが、従来のフッ素を含まないものでもよい。

## 【0082】

分子量2,500以下のフェノールあるいはカルボン酸誘導体としては、4,4'-(1-メチルエチリデン)ビスフェノール、[1,1'-(ビフェニル-4,4'-ジオール)-2,2'-メチレン]ビス[4-メチルフェノール]、4,4-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)吉草酸、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1,1-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、フェノールフタレイン、チモールフタレイン、3,3'-ジフルオロ[(1,1'-(ビフェニル)-4,4'-ジオール)、3,3',5,5'-テトラフルオロ[(1,1'-(ビフェニル)-4,4'-ジオール)、4,4'-[2,2,2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン]ビスフェノール、4,4'-メチレン]ビス[2-フルオロフェノール]、2,2'-メチレン]ビス[4-フルオロフェノール]、4,4'-イソプロピリデン]ビス[2-フルオロフェノール]、シクロヘキシリデン]ビス[2-フルオロフェノール]、4,4'-[(4-フルオロフェニル)メチレン]ビス[2-フルオロフェノール]、4,4'-メチレン]ビス[2,6-ジフルオロフェノール]、4,4'-[(4-フルオロフェニル)メチレン]ビス[2,6-ジフルオロフェノール]、2,6-ビス[(2-ヒドロキシ-5-フルオロフェニル)メチル]-4-フルオロフェノール、2,6-ビス[(4-ヒドロキシ-3-フルオロフェニル)メチル]-4-フルオロフェノール、2,4-ビス[(3-ヒドロキシ-4-ヒドロキシフェニル)メチル]-6-メチルフェノール等が挙げられ、酸に不安定な置換基としては、式(4)～(6)と同様のものが挙げられる。

## 【0083】



カルボニルオキシメチルフェニル) メタン、トリス (4-(1'-エトキシエトキシ) フェニル) メタン、トリス (4-(1'-エトキシプロピルオキシ) フェニル) メタン、1, 1, 2-トリス (4'-(2'-(テトラヒドロピラニルオキシ) フェニル) エタン、1, 1, 2-トリス (4'-(2'-(テトラヒドロフラニルオキシ) フェニル) エタン、1, 1, 2-トリス (4'-tert-ブトキシフェニル) エタン、1, 1, 2-トリス (4'-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル) エタン、1, 1, 2-トリス (4'-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル) エタン、1, 1, 2-トリス (4'-(1'-エトキシエトキシ) フェニル) エタン、1, 1, 2-トリス (4'-(1'-エトキシプロピルオキシ) フェニル) エタン、2-トリフルオロメチルベンゼンカルボン酸1, 1-tert-ブチル、2-トリフルオロメチルシクロヘキサンカルボン酸tert-ブチル、デカヒドロナフタレン-2, 6-ジカルボン酸tert-ブチル、コール酸tert-ブチル、デオキシコール酸tert-ブチル、アダマンタンカルボン酸tert-ブチル、アダマンタン酢酸tert-ブチル、1, 1'-ビシクロヘキシル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸テトラtert-ブチル等が挙げられる。

#### 【0084】

本発明のレジスト材料中における溶解阻止剤の添加量としては、レジスト材料中のベース樹脂100部に対して20部以下、好ましくは15部以下である。20部より多いとモノマー成分が増えるためレジスト材料の耐熱性が低下する。

#### 【0085】

本発明のレジスト材料には、上記成分以外に任意成分として塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤を添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

#### 【0086】

ここで、界面活性剤としては非イオン性のものが好ましく、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミンオキサイド、パーフルオロアルキルEIO付加物、含フッ素オルガノシロキサン系化合物等が挙げられる。例えばフロラード「FC-430」、「

「FC-431」（いずれも住友スリーエム（株）製）、サーフロン「S-141」、「S-145」（いずれも旭硝子（株）製）、ユニダイン「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」（いずれもダイキン工業（株）製）、メガファック「F-8151」（大日本インキ工業（株）製）、「X-70-092」、「X-70-093」（いずれも信越化学工業（株）製）等を挙げることができる。好ましくは、フロラード「FC-430」（住友スリーエム（株）製）、「X-70-093」（信越化学工業（株）製）が挙げられる。

#### 【0087】

本発明のレジスト材料を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィー技術を採用して行うことができる。例えばシリコンウエハー等の基板上にスピンドルコーティング等の手法で膜厚が0.1～1.0 μmとなるように塗布し、これをホットプレート上で60～200°C、10秒～10分間、好ましくは80～150°C、30秒～5分間プリペークする。次いで目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜上にかざし、遠紫外線、エキシマレーザー、X線等の高エネルギー線もしくは電子線を露光量1～200 mJ/cm<sup>2</sup>程度、好ましくは10～100 mJ/cm<sup>2</sup>程度となるように照射した後、ホットプレート上で60～150°C、10秒～5分間、好ましくは80～130°C、30秒～3分間ポストエクスプロージャベーク（PEB）する。更に、0.1～5%、好ましくは2～3%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）等のアルカリ水溶液の現像液を用い、10秒～3分間、好ましくは30秒～2分間、浸漬（dip）法、パドル（puddle）法、スプレー（spray）法等の常法により現像することにより基板上に目的のパターンが形成される。なお、本発明材料は、特に高エネルギー線の中でも254～120 nmの遠紫外線又はエキシマレーザー、特に193 nmのArF、157 nmのF<sub>2</sub>、146 nmのKr<sub>2</sub>、134 nmのKrAr、121 nmのAr<sub>2</sub>等のエキシマレーザー、X線及び電子線による微細パターンニングに最適である。また、上記範囲を上限及び下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることができない場合がある。

#### 【0088】

##### 【発明の効果】

本発明のレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、200 nm以下、特に170 nm以下の波長における感度が優れているうえに、含フッ素脂環式ユニットの導入によりレジストの透明性が向上し、それと同時に優れたプラズマエッティング耐性を有する。従って、本発明のレジスト材料は、これらの特性により、特にF<sub>2</sub>エキシマレーザーの露光波長での吸収が小さいレジスト材料となり得るもので、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成でき、このため超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適である。

## 【0089】

## 【実施例】

以下、合成例及び実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

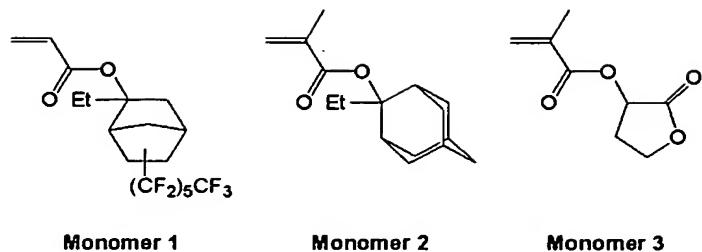
## 【0090】

【合成例1】下記モノマー1、モノマー2、及びモノマー3の共重合反応(45:40:15)

500 mLのフラスコ中で下記モノマー1を13.0 g、モノマー2を5.6 g、モノマー3を1.4 gトルエン100 mLに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤のAIBN(アゾビスイソブチロニトリル)を0.28 g仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。得られたポリマーを精製するために、反応混合物をメタノール中に注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かし、メタノール5 L中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた14.0 gの白色重合体は光散乱法により重量平均分子量が8,500 g/molであり、GPC溶出曲線より分散度(=M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)が1.67の重合体であることが確認できた。また、<sup>1</sup>H-NMRの結果により、得られたポリマー中の組成比はモノマー1:モノマー2:モノマー3=45:37:18であることがわかった。

## 【0091】

## 【化19】



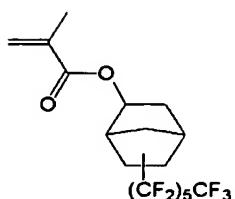
## 【0092】

【合成例2】下記モノマー4、モノマー2、及びモノマー3の共重合反応（45:40:15）

500mLのフラスコ中で下記モノマー4を12.8g、モノマー2を5.7g、モノマー3を1.5gトルエン100mLに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤のAIBNを0.28g仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。得られたポリマーを精製するために、反応混合物をメタノール中に注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かし、メタノール5L中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた14.3gの白色重合体は光散乱法により重量平均分子量が8,900g/molであり、GPC溶出曲線より分散度（=Mw/Mn）が1.77の重合体であることが確認できた。また、<sup>1</sup>H-NMRの結果により、得られたポリマー中の組成比はモノマー4:モノマー2:モノマー3=44:42:14であることがわかった。

## 【0093】

## 【化20】



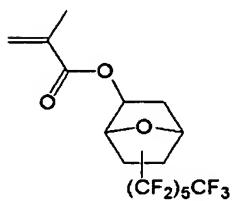
## 【0094】

[合成例3] 下記モノマー5、モノマー2、及びモノマー3の共重合反応（45:40:15）

500mLのフラスコ中で下記モノマー5を12.9g、モノマー2を5.7g、モノマー3を1.5gトルエン100mLに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤のAIBNを0.28g仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。得られたポリマーを精製するために、反応混合物をメタノール中に注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かし、メタノール5L中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた13.2gの白色重合体は光散乱法により重量平均分子量が8,100g/molであり、GPC溶出曲線より分散度（=Mw/Mn）が1.60の重合体であることが確認できた。また、<sup>1</sup>H-NMRの結果により、得られたポリマー中の組成比はモノマー5:モノマー2:モノマー3=44:37:19であることがわかった。

【0095】

【化21】



Monomer 5

【0096】

[合成例4] モノマー4、メタクリル酸1-エチルシクロペンチル、及びモノマー3の共重合反応（45:40:15）

500mLのフラスコ中でモノマー4を13.9g、メタクリル酸1-エチルシクロペンチルを4.5g、モノマー3を1.6gトルエン100mLに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤のAIBNを0.31g仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。得られたポリマーを精製するために、反応混合物をメタノール中に注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得ら

れたポリマーをテトラヒドロフランに溶かし、メタノール5 L中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた13.9 gの白色重合体は光散乱法により重量平均分子量が8,200 g/molであり、GPC溶出曲線より分散度 (=Mw/Mn) が1.59の重合体であることが確認できた。また、<sup>1</sup>H-NMRの結果により、得られたポリマー中の組成比はモノマー4：メタクリル酸1-エチルシクロペンチル：モノマー3 = 42 : 40 : 18であることがわかった。

## 【0097】

【参考合成例】上記モノマー1、モノマー4、モノマー5の合成

窒素気流下、容量2 LのSUSオートクレーブに19.2 gのパーフルオロヘキシルエチレン及び100 gのジシクロペンタジエンを仕込んで容器を密封し、170°Cまで加熱し24時間温度を維持した。氷冷し内圧を下げた後、内容物を2 Lなす型フラスコに移して減圧蒸留を行い、109.5 gの下記化合物(65)を得た。

## 【0098】

窒素雰囲気下、1 Lのなす型フラスコに得られた化合物(65)の80 gを入れ、130 gのトリフルオロ酢酸を少しづつ滴下し、滴下終了後に50°Cで6時間反応を行った。反応終了後、室温まで冷却し、ヘキサン400 mLを添加後、有機層を水400 mLで3回洗浄した。次に有機層を26%水酸化ナトリウム水溶液400 mLで洗浄し、有機層をエバポレーターで乾固した。得られた有機物をメタノール400 mLに溶かし、炭酸カリウムを添加して室温で12時間攪拌した。エバポレーターでメタノールを除去後、有機物をエーテル400 mLに溶かし、水400 mLで2回洗浄を行った。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、エバポレーター及び真空ポンプで溶媒を除去すると下記化合物(66)の粗生成物が81 g得られた。

## 【0099】

得られた化合物(66)の全量を粗生成物のままアセトン160 gに溶かし、氷浴下でJones試薬で酸化反応を行った。30 mLのイソプロパノールを加えて過剰の試薬をクエンチ後、有機物をヘキサン300 mLに溶かし、水300

m L で洗浄した。飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で有機層を洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥し、ヘキサンをエバポレーターで除去し、下記化合物(67)の粗生成物78 gを得た。

## 【0100】

得られた化合物(67)の全量を粗生成物のままTHF 80 gに溶かし、1 L フラスコ中で別途合成したエチルマグネシウムプロマイドのTHF溶液中に氷浴下で滴下を行った。滴下終了後5時間熟成し、ヘキサン300 mLを系に添加後、飽和塩化アンモニウム水溶液300 mLを滴下した。有機層を飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥し、ヘキサンをエバポレーターで除去後に減圧蒸留を行うことにより、65 gの下記化合物(68)を得た。

## 【0101】

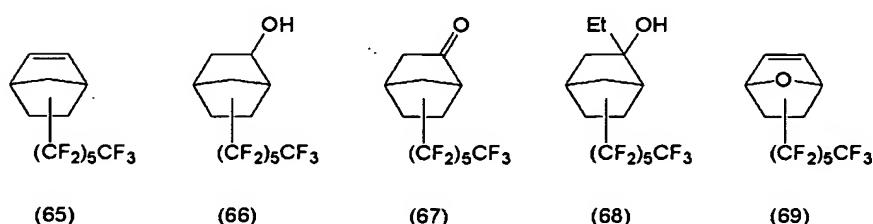
窒素雰囲気下、1 L なす型フラスコに63 gの化合物(68)、14.1 gのアクリル酸クロライド、120 gのトルエン、0.5 gのフェノチアジン及び0.5 gのジメチルアミノピリジンを加えた。トリエチルアミンを17.7 g滴下後、80°Cで3時間熟成を行った。室温まで冷却し、エーテル300 mLを投入後、水300 mLを添加した。有機層をギ酸水溶液、飽和炭酸カリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥し、エバポレーターにて減圧濃縮した後、減圧蒸留し、59.3 gのモノマー1を得た。

## 【0102】

同様の手法を用いて、化合物(66)とメタクリル酸クロライドとの反応により、モノマー4が得られた。また、化合物(65)合成原料のジシクロペンタジエンをフランに置き換えることにより、酸素架橋の化合物(69)が得られ、上記と同様の手法を用いることにより、モノマー5が得られた。

## 【0103】

## 【化22】



## 【0104】

## [評価例]

ポリマー透過率測定

得られたポリマー1 gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA) 20 gに十分に溶解させ、0.2 μmのフィルターで濾過してポリマー溶液を調製した。比較例用ポリマーとして、分子量10,000、分散度( $M_w/M_n$ ) 1.10の単分散ポリヒドロキシスチレンの水酸基の30%をテトラヒドロピラニル基で置換したポリマーを用意し、これを比較例用ポリマー1とした。同様に、分子量15,000、分散度1.7のポリメチルメタクリレートを比較例用ポリマー2、メタ/パラ比40/60で分子量9,000、分散度2.5のノボラックポリマーを比較例用ポリマー3とし、上記と同様の方法でポリマー溶液を調製した。

## 【0105】

ポリマー溶液をMgF<sub>2</sub>基板にスピンドルコートィングして塗布後、ホットプレートを用いて100°Cで90秒間ベークし、厚さ100 nmのポリマー膜をMgF<sub>2</sub>基板上に作成した。この基板を真空紫外光度計(日本分光製、VUV-200S)に設置し、248 nm、193 nm、157 nmにおける透過率を測定した。測定結果を表1に示す。

## 【0106】

## 【表1】

ポリマー	透過率(%) 248nm	透過率(%) 193nm	透過率(%) 157nm
合成例1ポリマー	90	90	45
合成例2ポリマー	90	88	46
合成例3ポリマー	90	87	43
合成例4ポリマー	89	89	42
比較例1ポリマー	90	5	15
比較例2ポリマー	91	80	12
比較例3ポリマー	82	6	17

## 【0107】

レジスト調製及び露光

上記ポリマー及び下記に示す成分を表2に示す量で用いて常法によりレジスト液を調製した。次に、DUV-30 (Brewer Science社製) を55 nmの膜厚で成膜したシリコンウエハー上に得られたレジスト液をスピンドルティング後、ホットプレートを用いて100°Cで90秒間ベークし、レジストの厚みを200 nmの厚さにした。これにF<sub>2</sub>エキシマレーザー（リソテック社、VUVES）で露光量を変化させながら露光し、露光後直ちに120°Cで90秒間ベークし、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で60秒間現像を行って、露光量と残膜率の関係を求めた。膜厚が0になった露光量をEthとして、レジストの感度を求めた。

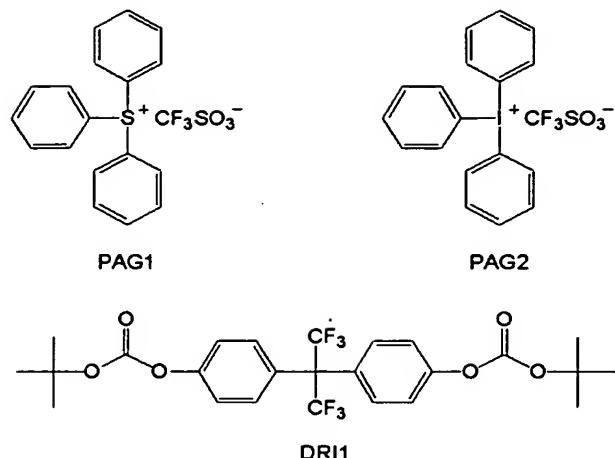
## 【0108】

【表2】

ポリマー (重量部)	酸発生剤 (重量部)	塩基性 化合物 (重量部)	溶解 阻止剤 (重量部)	溶媒 (重量部)	Eth感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )
合成例1 (100)	PAG1 (2)	トリプチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	25
合成例2 (100)	PAG1 (2)	トリプチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	22
合成例3 (100)	PAG1 (2)	トリプチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	18
合成例4 (100)	PAG1 (2)	トリプチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	22
合成例1 (100)	PAG1 (2)	トリプチルアミン (0.1)	DRI1 (10)	PGMEA (1,000)	22
合成例1 (100)	PAG2 (2)	トリプチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	18
合成例1 (100)	PAG1 (2)	トリエタノールアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	26

## 【0109】

## 【化23】



## 【0110】

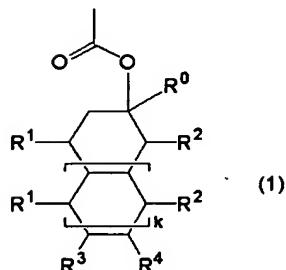
表1, 2の結果から、本発明の高分子化合物を用いたレジスト材料は、 $\text{F}_2$  (157 nm) の波長においても十分な透明性を確保できることがわかった。また、VUVES露光の結果、露光量の増大に従って膜厚が減少し、ポジ型レジストの特性を示すことがわかった。

【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 下記一般式(1)で示される基を有する高分子化合物。

【化1】



(式中、R<sup>0</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基であり、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>のうち少なくとも一方は一個以上のフッ素原子を含む。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基である。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はそれぞれ結合して環を形成してもよく、その場合には酸素、硫黄、窒素などのヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～20のアルキレン基である。kは0又は1である。)

【効果】 本発明のレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、200nm以下、特に170nm以下の波長における感度が優れているうえに、含フッ素脂環式ユニットの導入によりレジストの透明性が向上し、それと同時に優れたプラズマエッチング耐性を有する。従って、本発明のレジスト材料は、これらの特性により、特にF<sub>2</sub>エキシマレーザーの露光波長での吸収が小さいレジスト材料となり得るもので、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成でき、このため超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適である。

【選択図】 なし

【書類名】 出願人名義変更届（一般承継）

【提出日】 平成13年 4月26日

【あて先】 特許庁長官 殿

【事件の表示】

【出願番号】 特願2001- 53669

【承継人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代表者】 中村 ▲邦▼夫

【提出物件の目録】

【物件名】 権利の承継を証明する書面 1

【援用の表示】 平成13年 4月16日付提出の特許番号第31505  
60号の一般承継による特許権の移転登録申請書に添付  
した登記簿謄本を援用する。

出願人履歴情報

識別番号 [000002060]

1. 変更年月日 1990年 8月22日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都千代田区大手町二丁目6番1号  
氏 名 信越化学工業株式会社

出願人履歴情報

識別番号 [000005843]

1. 変更年月日 1993年 9月 1日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 大阪府高槻市幸町1番1号  
氏 名 松下電子工業株式会社

出願人履歴情報

識別番号 [000002200]

1. 変更年月日 1990年 8月24日

[変更理由] 新規登録

住 所 山口県宇部市大字沖宇部5253番地  
氏 名 セントラル硝子株式会社

出願人履歴情報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地  
氏 名 松下電器産業株式会社